UNIVERSITÉ IBN TOFAIL
FACULTÉ DES SCIENCES
KÉNITRA

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2012/2013

Travaux dirigés de cristallochimie I : S_3/SMP

SÉRIE N° 1

Exercice 1 :

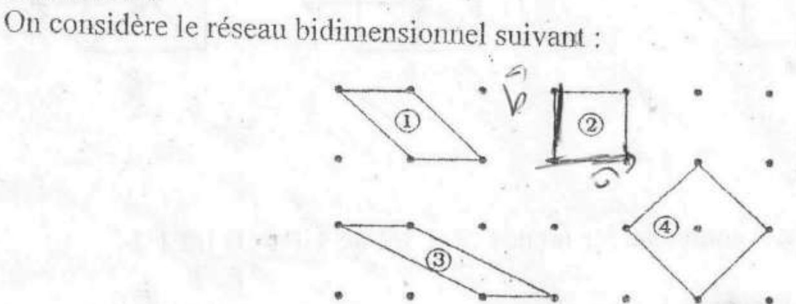
Indiquer quel est le type de liaison qui unit les atomes dans les composés suivants et justifier :

a) I_2 b) NaF c) $BaCl_2$ d) PCl_3 e) K_2S

EN(F) = 4 , EN(Na) = 0,9
EN(Cl) = 3,0 EN(Ba) = 0,9
EN(K) = 0,8 EN(S) = 2,5

Exercice 2 :

On considère le réseau bidimensionnel suivant :



- Combien de nœuds contiennent les mailles représentées ?
- Quelle est la multiplicité de ces mailles ?
- Quelle est la surface de ces mailles (donnée par le produit scalaire des vecteurs qui les définissent) ?

Exercice 3 :

On considère deux cristaux plans composés d'atomes identiques, symbolisés par des cercles :

et

Cristal 1 **Cristal 2**

- Déterminer le réseau de chacun de ces cristaux. Représenter la maille élémentaire.
- Représenter le motif. Combien d'atomes possède-t-il ?

Exercice 4 :

1) Soit le repère cristallographique orthogonal $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Représenter :

a) Les directions des rangées suivantes : [001], [111] ; [210] et [100]

b) Les plans d'indices (hkl) suivants : (100), (110) et (111)

2)

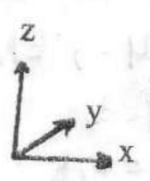
a) Indexer les plans réticulaires qui déterminent respectivement sur les axes ox, oy et oz les segments :

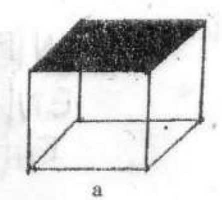
$$\frac{\vec{a}}{2}\ ,\ \vec{b}\ ,\ 2\vec{c}\ ;\ 3\vec{a}\ ,\ \vec{b}\ ,\ \infty\,\vec{c}$$

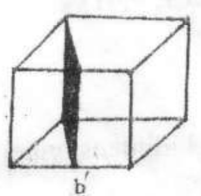
$$\frac{\vec{a}}{3}\ ,\ \vec{b}\ ,\ \vec{c}\ \text{ et } 2\,\vec{a}\ ,\ 6\,\vec{b}\ ,\ 3\,\vec{c}$$

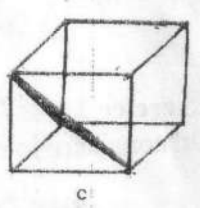
b) Tracer ces plans.

3) Déterminer les indices de Miller des plans suivants :




a


b


c

Exercice 5 :

Soit un plan de la famille (h k l) contenant les nœuds : 1/2 3/2 0 ; 1 1 1 ; 0 1/2 1/2

1- Indiquer le réseau de bravais
2- Déterminer les indices h k l de cette famille et le numéro de ce plan dans la famille

Exercice 6 :

Soit un plan de la famille (h k l) contenant les nœuds : 1 2 0 ; 1 1 2 ; 3/2 1/2 1/2

1- Indiquer le réseau de bravais
2- Déterminer les indices h k l de cette famille et le numéro de ce plan dans la famille

Exercice 7 :

On considère un réseau orthorhombique décrit par une maille de paramètres (a b c)

1- Construire les plans réticulaires ayant les numéros -1 ; 0 et 1 dans la famille 0 3 1
2- Calculer la distance entre ces plans

Université Ibn Tofaïl

UNIVERSITÉ IBN TOFAIL
FACULTÉ DES SCIENCES
KÉNITRA

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2012/2013

TRAVAUX DIRIGÉS DE Cristallochimie I : S_3/SMP

SÉRIE N° 2

Exercice 1 :

Pour le Platine (Pt) et le césium (Cs), on dispose des données suivantes à 293 K :

Platine	Césium
M = 195,1 g mol^{-1} ; Masse volumique ρ = 21440 Kg m^{-3} ; Paramètre de maille a = 392,4 pm	M = 132,9 g mol^{-1} ; masse volumique ρ = 2020 Kg m^{-3} ; paramètre de maille cubique a = 608,0 pm.

1) En déduire le type de réseau pour ces deux métaux.
2) Dessiner la maille usuelle de ces réseaux et représenter la projection sur le plan xoy.
3) Quel est le rayon métallique du platine et du césium ?
4) Quelle est la coordinence du platine et du césium dans ces structures ?
5) Quelle est la compacité de ces deux structures ?

Exercice 2 :

Le métal magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale.

1) Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).
2) Montrer que la relation donnant la hauteur h de la maille en fonction de la distance interatomique d peut se mettre sous la forme h = k. d, k étant une constante dont on donnera la valeur exacte.
3) Calculer la compacité ou coefficient de remplissage de la structure.
4) La densité du magnésium métal par rapport à l'eau est $d_{Mg} \approx 1,7$. En déduire une valeur approchée du rayon atomique du magnésium. On donne : M(Mg) ≈ 24 g . mol^{-1}.

Exercice 3 :

Le zinc cristallise dans le système hexagonal compact. Les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X fournissent : a = 2,665 Å et c = 4,947 Å.

1) En déduire une valeur du rayon atomique du zinc.
2) S'agit-il d'un empilement hc idéal ?
3) En déduire la masse volumique du zinc déduite des données expérimentales.

Donnée : M(Zn) = 65,36 g mol^{-1}, $(\frac{c}{a})_{exp} = 1,856$

Exercice 4 :
Déterminer la position et le nombre des sites octaédriques et tétraédriques dans un empilement hexagonal compact d'atomes de même nature.

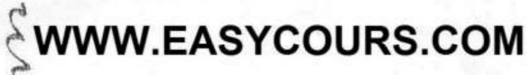
Exercice 5 :
Déterminer, dans un empilement compact d'atomes de même nature de rayon R, le rayon maximal (en fonction de R …) de l'atome pouvant occuper un site octaédrique et tétraédrique.

Exercice 6 :
Soient X les atomes formant l'empilement cubique faces centrées et M les atomes occupant les lacunes tétraédriques ou octaédriques:

1) Quelles sont les formules lorsque les lacunes tétraédriques sont occupés à : **50%**, 75%, 33,3% et 25 %
2) Même question pour les lacunes octaédriques.

لا يفشل أبداً إنسان يحاول ثم يحاول

série (2)



UNIVERSITÉ IBN TOFAIL
FACULTÉ DES SCIENCES
KÉNITRA

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2012/2013

TRAVAUX DIRIGÉS DE Cristallochimie I : S_3/SMP

SÉRIE N° 3

Exercice 1 :

a) Connaissant les rayons ioniques de Ag^+ (1,26 Å), Na^+ (0,95 Å), Cs^+ (1,69 Å) et Br^- (1,95 Å), quelles structures peut-on prévoir pour les cristaux AgBr, NaBr et CsBr ?

b) Calculer la compacité C de ces différents cristaux.

Exercice 2 :

Le sulfure de plomb PbS ou galène possède une structure de type chlorure de sodium.

a) Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.

b) Donner la coordinence des ions dans cette structure.

c) Dans le modèle du cristal ionique parfait, montrer que la structure chlorure de sodium est adaptée lorsque le rayon r^- de l'anion et le rayon r^+ du cation sont tels que :

$$0{,}414 < \frac{r^+}{r^-} < 0{,}732$$

On établira bien l'origine et la valeur de chacune des bornes de cet intervalle. La structure de type chlorure de sodium est-elle adaptée, d'après les valeurs $r_{Pb2+} = 118$ pm et $r_{S2-} = 184$ pm des rayons ioniques ?

d) Calculer la masse volumique de la galène. La comparer avec la valeur expérimentale : $\rho = 7{,}58\ 10^3$ kg m^{-3}

La biende est un minerai naturel de zinc de formule ZnS. Le rayon de l'ion Zn^{2+} est $r_{Zn2+} = 74$ pm.

e) Pourquoi la blende ne peut-elle pas posséder la même structure cristallographique que la galène ? Quelle est la coordinence alors adoptée par les ions ?

f) Sachant que les ions S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et d'après la coordinence établie à la question précédente, déterminer quel type d'interstices du réseau des anions S^{2-} est occupé par les cations Zn^{2+}. Combien d'interstices de ce type sont occupés dans une maille ? Justifier.

g) Dessiner la maille élémentaire de la blende.

h) Déterminer sa masse volumique.

UNIVERSITÉ IBN TOFAIL
FACULTÉ DES SCIENCES
KÉNITRA

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2012/2013

TRAVAUX DIRIGÉS DE CRISTALLOCHIMIE I : S_3/SMP

SÉRIE N° 4

Exercice 1 :

La thorine (ThO_2) cristallise dans le type fluorine ($\rho = 9,86$ g.cm^{-3}).

a) Quel est le paramètre de maille de la thorine ? On donne :
On donne : $M_{Th} = 232$ g . mol^{-1} ; $M_O = 16,0$ g.mol^{-1}.

b) Calculer le paramètre théorique de la maille, sachant que : $r_{Th^{4+}} = 0,99$ Å ; $r_{O^{2-}} = 1,40$ Å.

c) Comment peut-on expliquer la différence observée ?

Exercice 2 :

L'oxyde de sodium Na_2O cristallise dans une structure type « anti-fluorine » : les ions O^{2-} forment un réseau cfc et les ions Na^+ occupent les sites tétraédriques de ce réseau.

a) Quel est le nombre d'unités formulaires Na_2O par maille ?

b) Quelles sont les coordinences des ions Na^+ et O^{2-} ?

c) Calculer le rayon ionique de l'ion Na^+ dans cette structure.

Données : $r(O^{2-}) = 1,40$ Å

Masse volumique expérimentale : $\rho = 2270$ kg m^{-3}.

Exercice 3 :

Soit un composé ionique de système cubique. Il est formé de cation A^{x+} et d'anions B^{y-} dont les rayons sont les suivants :

$$r_{A^{x+}} = 1,35\ \text{Å} \qquad r_{B^{y-}} = 1,81\ \text{Å}$$

a) Dans quel(s) type de structure ce composé pourrait-il cristalliser ?

b) Dessiner clairement la (ou les) maille(s) correspondante(s), en prenant l'origine sur un anion.

c) Quel est le paramètre de la maille ?

d) Sachant que le composé à une masse moléculaire de 172,793 g et une masse volumique de 2,952 g/cm^3 ; déterminer la structure réelle du composé.

e) Dessiner clairement la projection de la maille sur le plan cristallographique (001).

f) Quelle est la relation qui existe entre les charges nettes x et y ?

Exercice 4 :

NiAs (nickeline) cristallise avec une symétrie hexagonale. As forme un réseau hexagonal compact. Ni *occupe tous les sites* octaédriques.

a) Représenter la maille en perspective.

b) Donner les coordonnées réduites de Ni et As.

c) Quel est le nombre de motifs NiAs par maille.

d) Quelle est la coordinence des atomes Ni et Ti.

e) Après translation de (2/3 1/3 1/4), donner les nouvelles coordonnées réduites de As et Ni.

Exercice 5 :

La blende et la wurtzite sont 2 variétés allotropiques de ZnS. ZnS blende est de symétrie cubique et ZnS wurtzite est de symétrie hexagonale.

On donne pour la wurtzite :

a = 3.836 Å ; c = 6.277 Å ; M(Zn) : 65.37g/mole ; M(S) : 32.06 g/mole

S^{2-}: (000) (2/3 1/3 1/2) Zn^{2+}: (0 0 3/8) (2/3 1/3 7/8).

1) Représenter soigneusement la maille élémentaire en perspective

2) Donner la nature et le pourcentage des sites occupés par le zinc. Quelle est la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} ?

3) Calculer le nombre de motifs par maille.

4) Calculer la masse volumique. Que peut-on déduire quant à la stabilité sous haute pression des 2 variétés de ZnS. On donne $\rho_{blende} = 4{,}11$ g/cm^3.

Exercice 6 :

Le carbone existe sous deux variétés allotropiques à température ambiante et sous la pression atmosphérique :

- une forme métastable, le diamant : le réseau est cubique à faces centrées, de paramètre a = 356 pm, et le motif contient deux atomes, de coordonnées (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4).
- une forme stable, le graphite : le réseau est hexagonal. Il peut être considéré comme un assemblage de feuillets distants de c = 335 pm, la distance entre deux atomes de carbone dans un feuillet étant de = 142 pm.

Le silicium cristallise selon la structure diamant, avec un paramètre a' = 543 pm.

1) Dessiner une maille élémentaire du carbone diamant, d'après la description précédente.
   a) Combien d'atomes de carbone ou de silicium y a-t-il dans cette maille élémentaire ?
   b) Quelle est la coordinence d'un atome dans le cristal ?
   c) Calculer le rayon d'un atome de carbone et celui d'un atome de silicium. Comparer. De quel rayon atomique s'agit-il ici ? Justifier.
   d) Calculer la compacité dans la structure diamant. Commenter.

2) Dessiner une maille élémentaire hexagonale du graphite
   a) Déterminer les paramètres de maille
   b) Calculer le nombre d'atomes de carbone qu'elle contient.
   c) Quelle est la coordinence d'un atome dans le cristal ?
   d) Calculer le rayon d'un atome de carbone et comparer avec la valeur trouvée pour le diamant. Interpréter la différence observée.
   e) Montrer qu'on peut définir un deuxième type de rayon atomique pour l'atome de carbone dans le graphite. Calculer ce rayon.

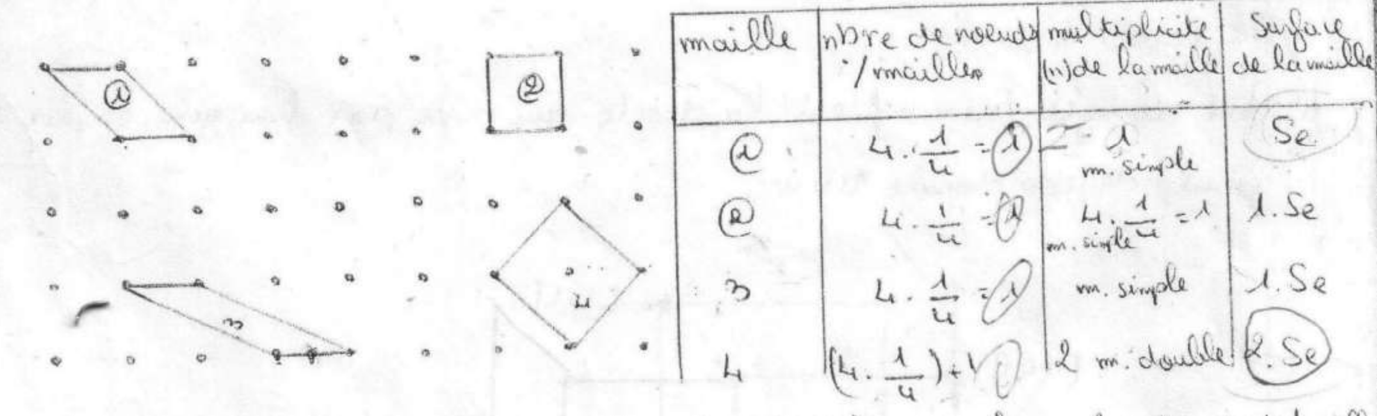
3) Calculer les masses volumiques du diamant, du silicium et du graphite, sachant que les masses molaires du carbone et du silicium sont respectivement de 12,0 et 28,1 g.mol^{-1}.

Série N° 1

Exercice 1.

Composé	nature des atomes	différence d'électronégativité Δx	type de liaison
I_2	I nométal	$\delta x = 0$	covalente apolaire car les atomes sont identiques
NaF	N : métal F : non métal	$\delta x = E_N(F) - E_N(Na)$ $= 4{,}0 - 0{,}9 = 3{,}1$ $3{,}1 > 2{,}9$	ionique
$BaCl_2$	Ba : métal Cl_2 : non métal	$\delta x = E_N(Cl) - E_N(Ba)$ $= 3{,}0 - 0{,}9 = 2{,}1$ $1{,}6 < 2{,}1 < 2{,}9$	ionique a caractère covalent
PCl_3	P : non métal Cl_3 : " "		
K_2S	K : métal S : non métal	$\delta x = E_N(S) - E_N(K)$ $= 2{,}5 - 0{,}8 = 1{,}7$ $1{,}6 < \delta x < 2{,}9$	ionique à caractère covalent

Exercice 2.



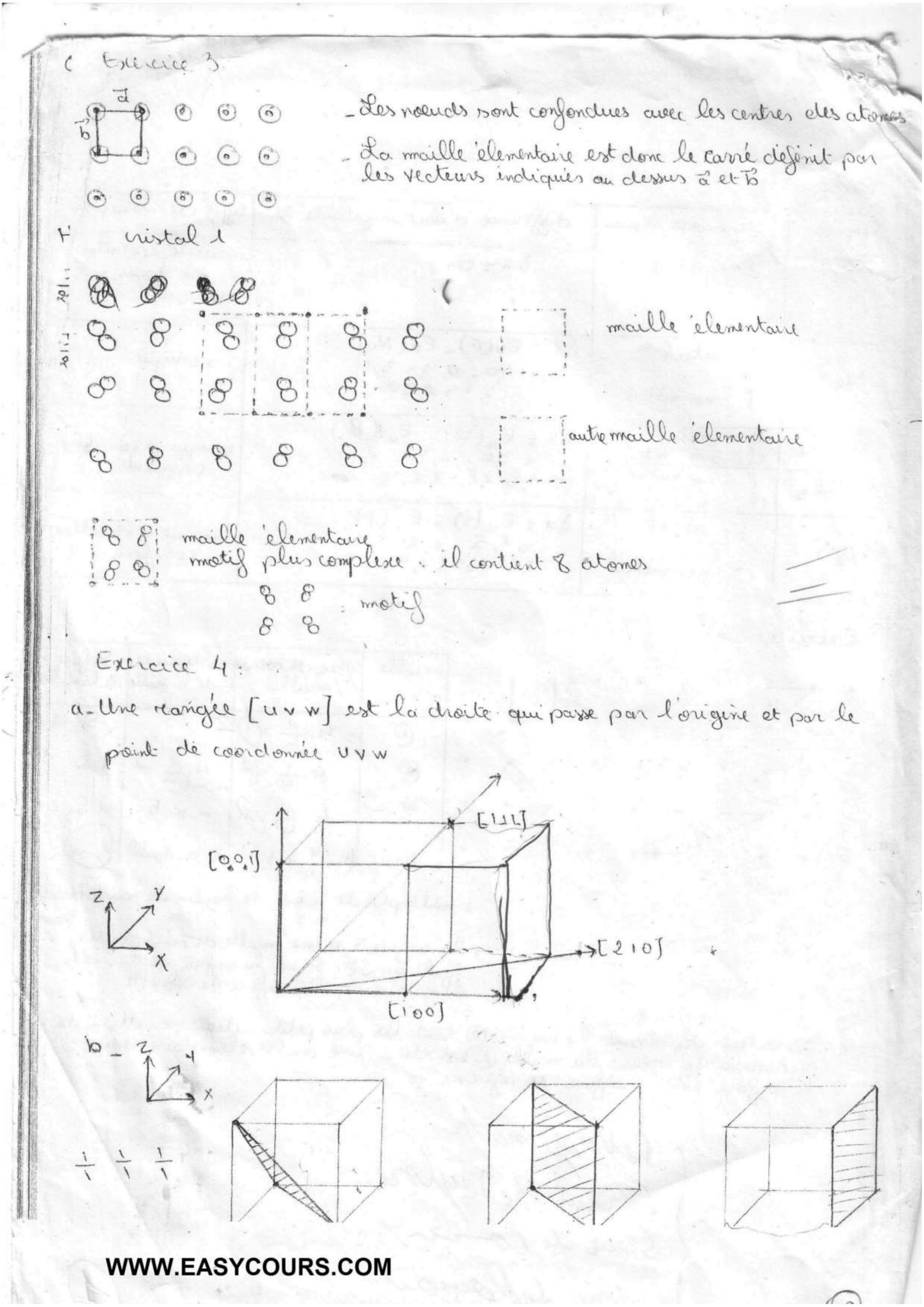
maille	nbre de noeuds / maille	multiplicité (n) de la maille	surface de la maille
①	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$	1 m. simple	Se
②	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$ m. simple	1.Se
3	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$	m. simple	1.Se
4	$(4 \cdot \frac{1}{4}) + 1$	2 m. double	2.Se

* multiplicité n est le nombre de noeuds/maille

* La surface S d'une maille de multiplicité n est égal à n Se. Se est la surface de la maille élémentaire appelée surface de référence.

* Les vecteurs définissant la maille ① sont les plus petits vecteurs permettant de reproduire le réseau. La maille ① est donc une maille élémentaire dont la surface est la surface de référence Se.

Devloppement
Formule de Taylore
Série de Fourier
Série de Laurent



(Exercice 3.

- Les noeuds sont confondues avec les centres des atomes
- La maille élémentaire est donc le carré défini par les vecteurs indiqués au dessus $\vec{a}$ et $\vec{b}$

cristal 1

maille élémentaire

autre maille élémentaire

maille élémentaire
motif plus complexe : il contient 8 atomes

: motif

Exercice 4 :

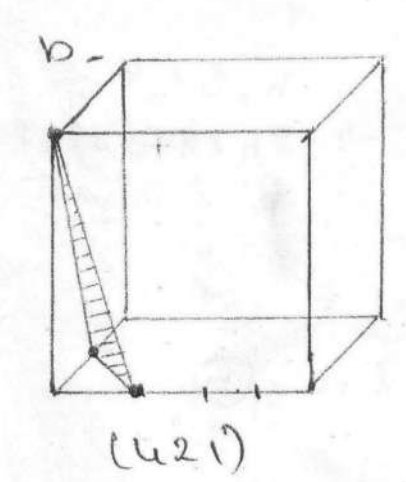
a- Une rangée [u v w] est la droite qui passe par l'origine et par le point de coordonnée u v w

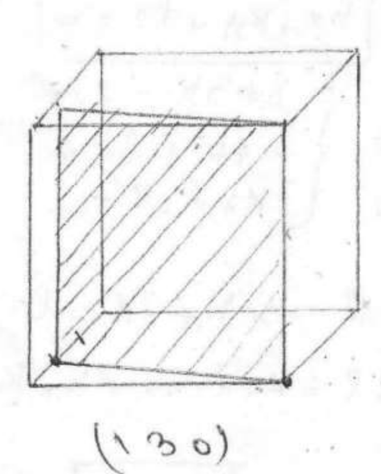
b -

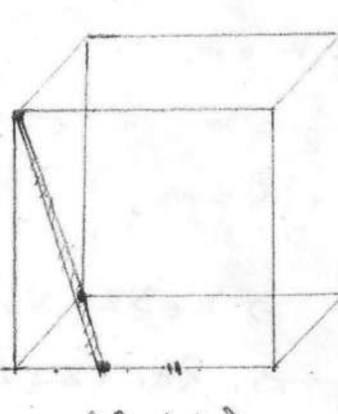
2- Un plan (hkl) détermine sur les axes OX, OY, OZ les segments $\frac{\vec{a}}{h}$ $\frac{\vec{b}}{k}$ et $\frac{\vec{c}}{l}$

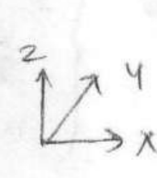
$x\vec{a}$	$y\vec{b}$	$z\vec{c}$	Inverse des longueurs			Indice de Miller (hkl)
$\frac{1}{2}$	1	2	2	1	$\frac{1}{2}$	(4 2 1)
3	1	∞	$\frac{1}{3}$	1	0	(1 3 0)
$\frac{1}{3}$	1	1	3	1	1	(3 1 1)
2	6	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	(3 1 2)

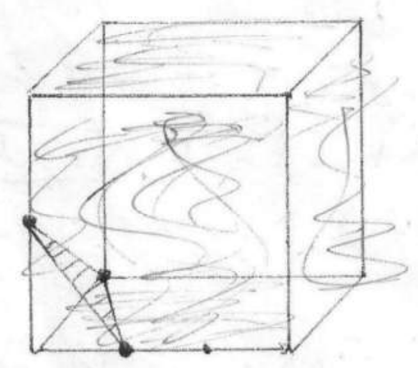
b-


(4 2 1)


(1 3 0)


(3 1 1)




(3 1 2)

3- a : (001) et b : (210) et c : (111).

Exercice 5 :

$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ face c

$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ face a

(1 0 1) face b

Les noeuds $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ 0)$ se trouvent en position demi

les faces c et a de la maille sont donc centrées et par conséquent la face b est également remplie. Le réseau de Bravais est donc à faces centrées (F) et alors la maille est soit cubique, soit orthorhombique.

② - Soit $m \in \mathbb{Z}$ le numéro de la famille (hkl) dans lequel se trouvent les noeuds $(\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ 0)$ et $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ et $(1\ 1\ 1)$

$$\boxed{hx + ky + lz = m}$$

$$\begin{cases} \frac{h}{2} + \frac{3}{2}k = m \\ \frac{k}{2} + \frac{l}{2} = m \\ h + k + l = m \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} h + 3k = 2m \\ h + k + l = m \\ k + l = 2m \end{cases} \Rightarrow \begin{matrix} h + 3k = 2m & ① \\ 2h + 2k + 2l = 2m & ② \\ k + l = 2m & 3 \end{matrix}$$

$① = 3 \Rightarrow h + 3k = k + l \Rightarrow h + 2k - l = 0$ ⓐ

$② = 3 \Rightarrow 2h + 2k + 2l = k + l \Rightarrow 2h + k + l = 0$. ⓑ

$ⓐ + ⓑ \Rightarrow 3h + 3k = 0 \Rightarrow \boxed{h = -k}$

$② = ① \Rightarrow 2h + 2k + 2l = h + 3k \Rightarrow h - k + 2l = 0 \Rightarrow 2k + 2l = 0$

$\Rightarrow h = -l = -k \Rightarrow \boxed{k = l}$

Si on prend l'entier l le plus petit $(l = 1)$

$(hkl) = (-1\ 1\ 1)$

les noeuds $(\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ 0)$ $(1\ 1\ 1)$ et $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ $\in$ au plan $m = 1$ de la famille $(-1\ 1\ 1)$

Exercice 6 :

① - Les noeuds $\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ étant en position centrale dans la maille $\Rightarrow$ celle ci est centrée (I).

Le réseau de Bravais est centré, la maille est cubique ou quadratique ou orthorhombique.

$h + 2k = m \qquad 2h + 4k = 2m \quad (1)$

$h + k + 2l = m \Rightarrow 2h + 2k + 4l = 2m \quad (2)$

$3h + k + l = 2m \qquad 3h + k + l = 2m \quad (3)$

$(1) = (2) \Leftrightarrow 2h + 4k = 2h + 2k + 4l \Rightarrow k = 2l$

$1 = 3 \Leftrightarrow 2h + 4k = 3h + k + l \Rightarrow 5l = h = \frac{2}{5}k$

En prenons l'entier l le plus petit ($l = 1$)

$(hkl) = (5\ 2\ 1)$

Les noeuds (120) (112) et $\left(\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right) \in$ au plan $m = 9$ de la famille (5 2 1).

Exercice 7

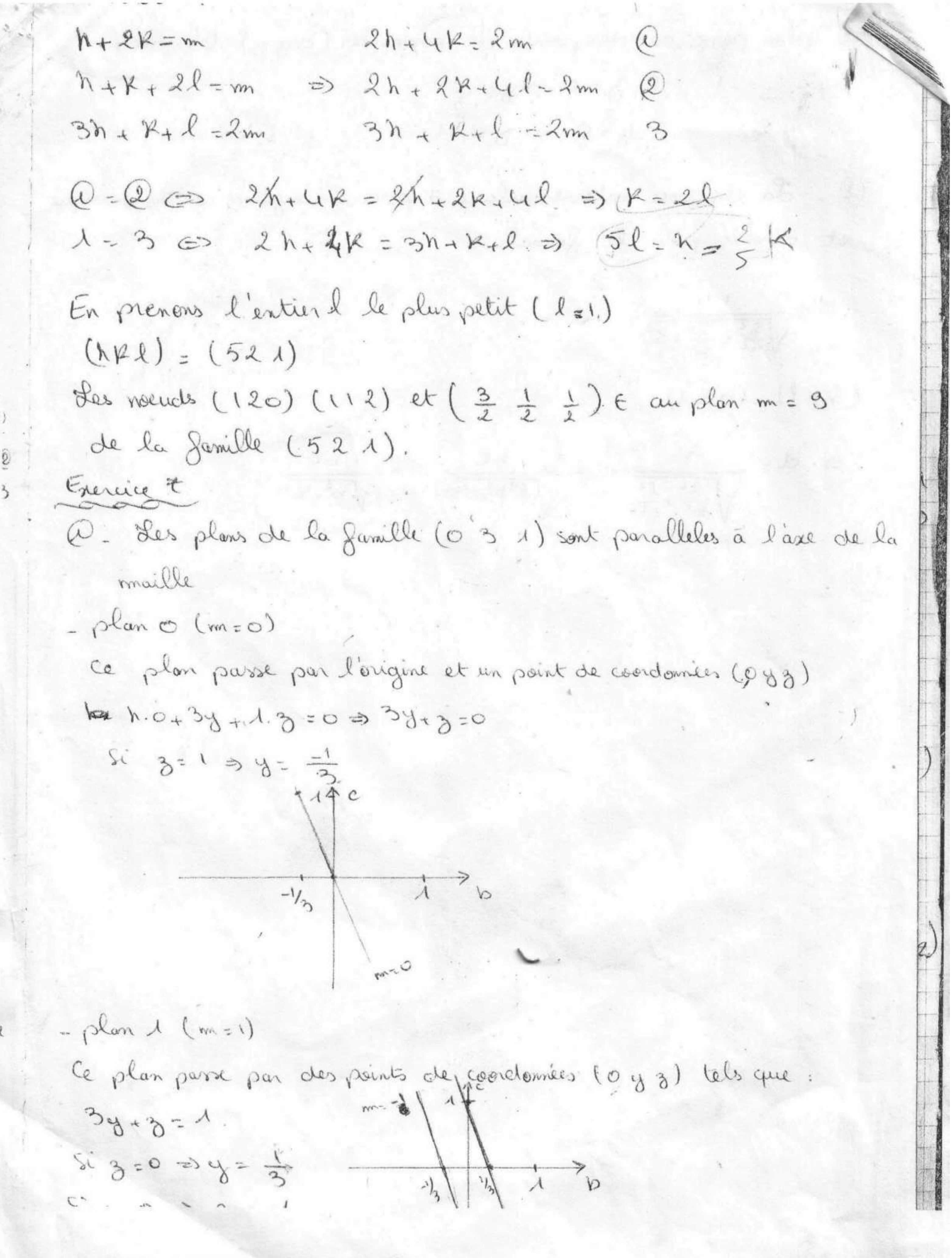
(1) - Les plans de la famille (0 3 1) sont parallèles à l'axe de la maille

- plan 0 ($m = 0$)

Ce plan passe par l'origine et un point de coordonnées $(0\ y\ z)$

$h.0 + 3y + 1.z = 0 \Rightarrow 3y + z = 0$

Si $z = 1 \Rightarrow y = \frac{-1}{3}$



- plan 1 ($m = 1$)

Ce plan passe par des points de coordonnées $(0\ y\ z)$ tels que :

$3y + z = 1$

Si $z = 0 \Rightarrow y = \frac{1}{3}$

- plan : $m = -1$

Ce plan passe par des points de coordonnées $(0\ y\ z)$ tels que,

$3y + z = -1$ si $z = 0 \Rightarrow y = \frac{-1}{3}$

$y = 0 \Rightarrow z = -1$

② - La distance intérréticulaire d pour un système orthorombique et donnée par la formule

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

$(hkl) = (0\ 3\ 1)$

$$\Rightarrow d = \frac{1}{\sqrt{\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} = \frac{bc}{\sqrt{l^2 b^2 + c^2 k^2}} = \boxed{\frac{bc}{\sqrt{b^2 + 9c^2}}}$$

Exercice ①:

①-

$$\rho = \frac{Z.M}{N.V}$$

Pour connaitre le type de reseau, il faut calculer le nombre de motifs Z par maille

Type de reseau	HC (pseudomaille)	CFC	CC
nombre de motifs Z	2	4	2

$$\Rightarrow Z = \frac{\rho.N.V}{M} = \frac{\rho N a^3}{M}$$

• Platine :

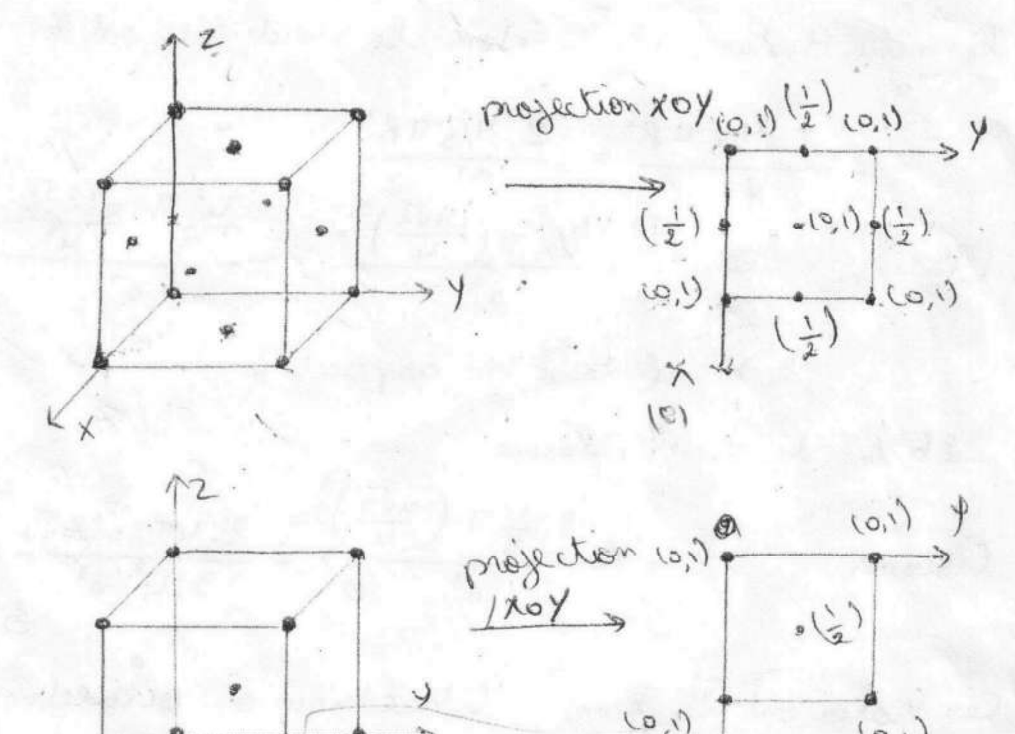
$$Z = \frac{21440 . 6,023 . 10^{23} . (3,924 . 10^{-10})^3}{195,1 . 10^{-3}} = 3,99 \simeq 4 \Rightarrow CFC$$

$1 pm = 10^{-12} m$

~~⇒ le type~~ , Césium : $Z = \frac{2020 . 6,023 . 10^{23} . (6,08 . 10^{-10})^3}{132,9 . 10^{-3}} = 2,05612$

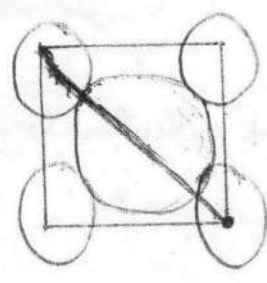
⇒ le type du réseau du Césium est corps centré ⇒ cubique centré CC

②-





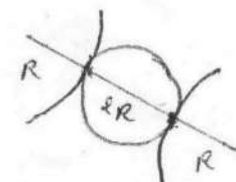
3- Dans la maille CFC, les atomes sont tangents suivant <u>la diagonale d'une face</u>.



$d = a\sqrt{2} = 4R$

$\Rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 138,7 \text{ pm} = 1,387 \text{ Å}$

Les atomes sont tangents suivant la diagonale principale de la maille.



$4R = a\sqrt{3} = D$

$R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 263,2 \text{ pm} \simeq 2,632 \text{ Å}$

4- La coordinence est le nombre d'atomes voisines les plus proches et équidistants que possède un atome du réseau.

- L'atome du milieu de la face est entourée de 12 atomes à la même distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. donc la coordinence est 12.

- L'atome au centre de la maille CC est entourée par 8 atomes à la même distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. donc la coordinence est 8.

5- $C = \frac{Z \cdot 4/3 \pi R^3}{V} = \frac{Z \cdot 4/3 \pi R^3}{a^3}$

- Platine : $Z = \frac{4 \cdot 4/3 \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\frac{4^2 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{a^3 2\sqrt{2}}{4^3}}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

$C = 74\%$ (taux de compacité).

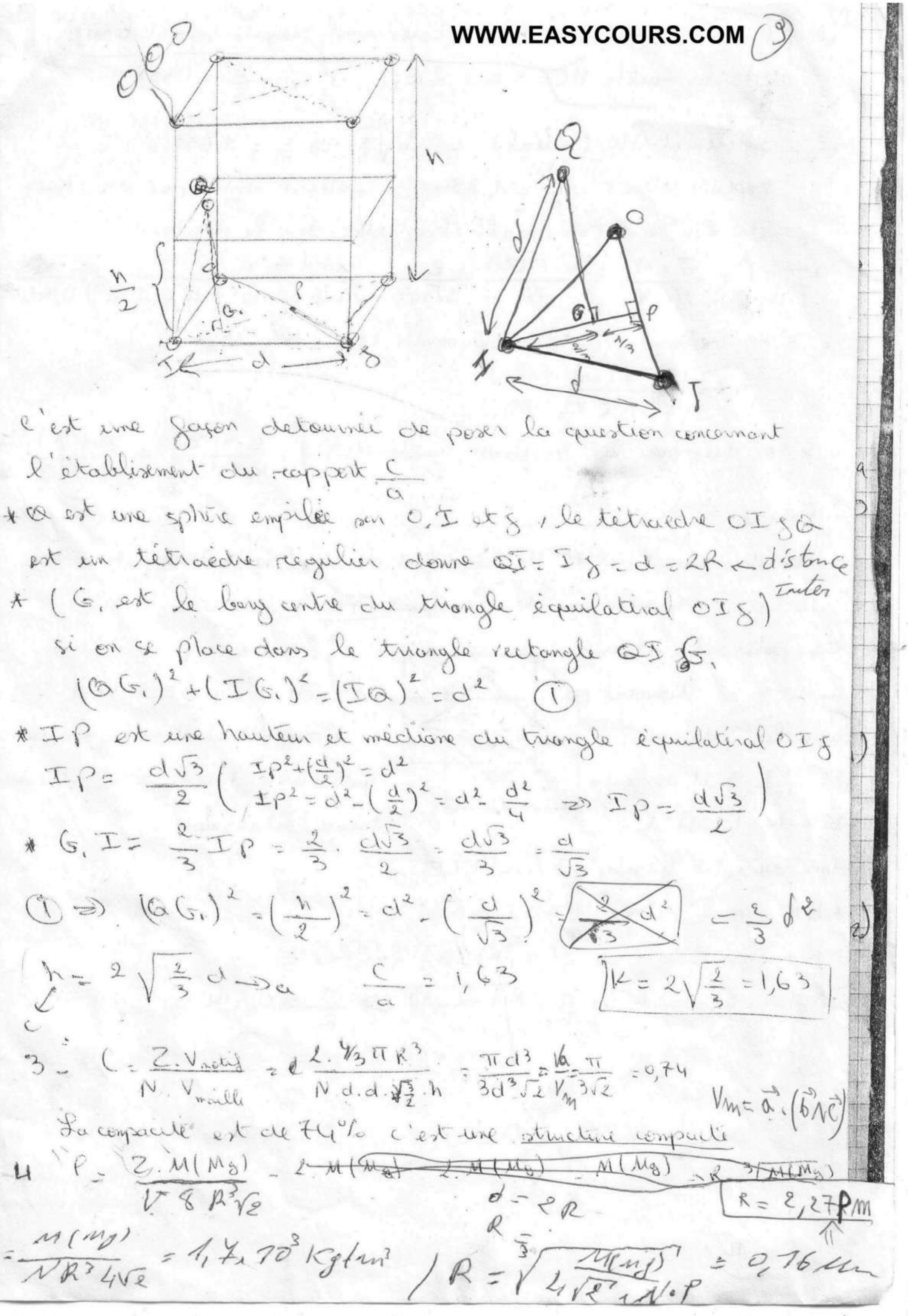
26% de vides, lacune.

- Césium. $C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{2 \cdot 4\pi \cdot a^3 3\sqrt{3}}{3 \cdot 4^3 \cdot a^3} = \frac{\pi}{8}\sqrt{3} = 0,68$

$\Rightarrow C = 68\%$

Ces vides ont 2 formes : tétraédrique ou octaédrique.

 (9)



C'est une façon détournée de poser la question concernant l'établissement du rapport $\frac{c}{a}$

* Q est une sphère empilée sur O, I et J, le tétraèdre OIJQ est un tétraèdre régulier donc $QI = IJ = d = 2R$ ← distance inter
* (G_1 est le barycentre du triangle équilatéral OIJ)

si on se place dans le triangle rectangle QIG_1.

$(QG_1)^2 + (IG_1)^2 = (IQ)^2 = d^2$ (1)

* IP est une hauteur et médiane du triangle équilatéral OIJ

$IP = \frac{d\sqrt{3}}{2} \left(IP^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 = d^2 ;\ IP^2 = d^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2 = d^2 - \frac{d^2}{4} \Rightarrow IP = \frac{d\sqrt{3}}{2} \right)$

* $G_1 I = \frac{2}{3} IP = \frac{2}{3} \cdot \frac{d\sqrt{3}}{2} = \frac{d\sqrt{3}}{3} = \frac{d}{\sqrt{3}}$

(1) $\Rightarrow (QG_1)^2 = \left(\frac{h}{2}\right)^2 = d^2 - \left(\frac{d}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{2}{3} d^2$

$h = 2\sqrt{\frac{2}{3}}\, d \rightarrow a \qquad \frac{c}{a} = 1,63 \qquad K = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63$

3 – $C = \frac{Z \cdot V_{motif}}{N \cdot V_{maille}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{N\, d \cdot d \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot h} = \frac{\pi d^3}{3 d^3 \sqrt{2}} = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 \qquad V_m = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$

La compacité est de 74% c'est une structure compacte

4 $\rho = \frac{Z \cdot M(Mg)}{V \cdot 8 R^3 \sqrt{2}} = \frac{M(Mg)}{N R^3 4\sqrt{2}} = 1,7 \cdot 10^3\ Kg/m^3$

$d = 2R$

$R = \sqrt[3]{\frac{M(Mg)}{4\sqrt{2} \cdot N \cdot \rho}} = 0,16\ nm$

$R = 2,27\ pm$

① - Dans le système HC, les atomes sont tangents suivant l'arête a de la maille HC. $a = 2r_{Zn} \Rightarrow r_{Zn} = \frac{a}{2} = 1,332 Å$

② - Empilement HC (idéal) : $c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow \frac{c}{a} = 1,633$

Expérimentalement : $\frac{c}{a} = 1,856$ l'empilement réalisé par les atomes du Zinc n'est pas idéal, il est étiré dans la direction c.

3 - $\rho = \frac{Z \times M}{N \cdot V} = \frac{6 \cdot M(Zn)}{N} \cdot \frac{2}{3\sqrt{3}a^2c} = \frac{4 \times 65,36 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3} \cdot (6,02 \cdot 10^{23}) \cdot (2,665 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 4,947 \cdot 10^{-10}} =$

- Si on raisonne sur la petite maille HC : on a $V = a^2\frac{\sqrt{3}}{2}c$

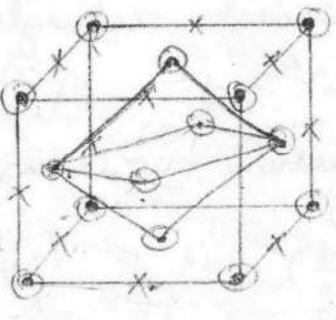
$$\rho = \frac{Z \cdot M(Zn)}{N \cdot a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

- Si on raisonne sur la grande maille HC : $\rho = \frac{6 \cdot M(Zn)}{N \cdot 3a^2c\frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{2M(Zn)}{Na^2c\frac{\sqrt{3}}{2}}$

Exercice 5 :

Les structures CFC et HC découlent de même empilement compact, on fera le calcul dans le cas de l'empilement CFC

Les sites octa dans un CFC se trouvent au milieu des arêts $(12 \cdot \frac{1}{4}) = 3$ et au centre du cube $(1 \cdot 1) = 1$



R est le rayon de l'atome de l'empilement et r le rayon de l'atome hypothétique qui s'insère dans le site (interstice lacune) octaédrique

donc au total 4 sites oct / maille CFC

$* \; 4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}R$

$* \; R + 2r + R = a \Rightarrow 2(r+R) = a = 2\sqrt{2}R$

$\Rightarrow (r+R) = \sqrt{2}R \Rightarrow r = R(\sqrt{2}-1) \Rightarrow \frac{r}{R} = 0,414$



Dans un CFC se trouvent au centre des 8 petits cubes d'arête $a/2$

$= 7138,6 kg/m^3$

$\frac{a}{2}$

$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2\sqrt{2}R$

$R + r = \frac{a}{4}\sqrt{3} = \frac{2\sqrt{2}R}{4}\sqrt{3}$

$\Rightarrow R + r = \frac{\sqrt{2}\sqrt{3}}{2}R$

$\Rightarrow \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$

$\frac{a}{2}$

Exercice 6.

Il faut connaître que dans un CFC :

- le nombre de motif / maille $Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$
- " " " sites octaédrique : 4 sites octaédriques
- " " " " tétraédrique 8 " " tétraédriques

① - Remplissage des sites ~~tétra~~édriques

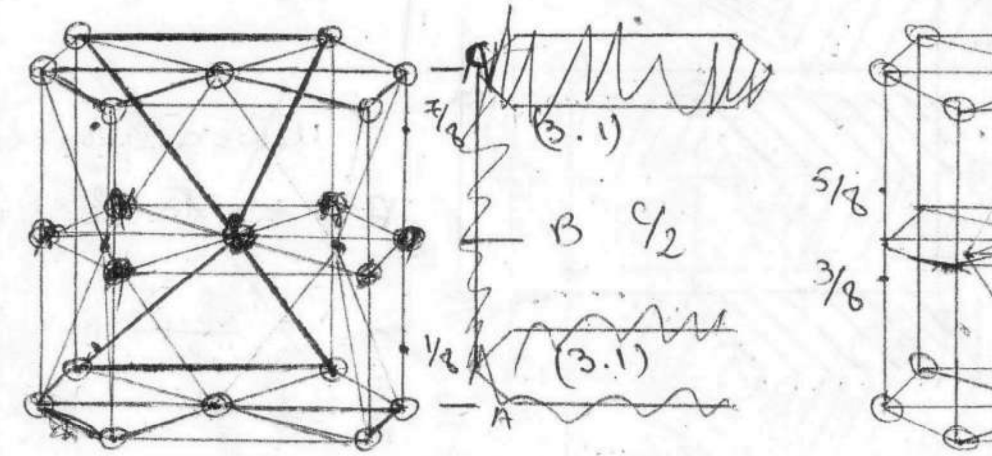
- Si tous les sites tétraédriques sont occupés : 4 atomes A et 8 atomes B
formule $A_4B_8 = AB_2$,
- Si 50% les sites tétraédriques sont occupés 4 atomes A et 4 atomes B
formule $A_4B_4 = AB$.
- Si 75% les sites tétraédriques sont occupés 4 atomes A et $(\frac{3}{4} \cdot 8) = 6$ B
formule : $A_4B_6 = A_{12}B_{18}$ = ~~A₂B₃~~
- Si 33% : 4 atomes A et $(\frac{1}{3} \cdot 8) = \frac{8}{3}$ B $\longrightarrow A_{12}B_8 = A_3B_2$
- Si 25% : " " " et $(\frac{1}{4} \cdot 8) = 2B \longrightarrow A_4B_2 = A_2B$

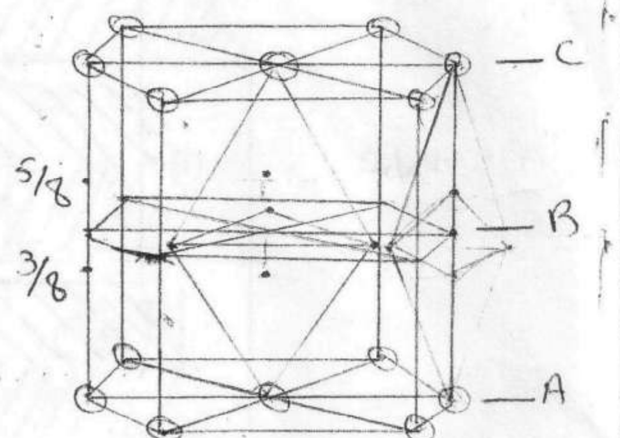
② - Si tous les sites octaédriques sont occupés 4 atomes A et 4 atomes B $\longrightarrow A_4B_4 = AB$

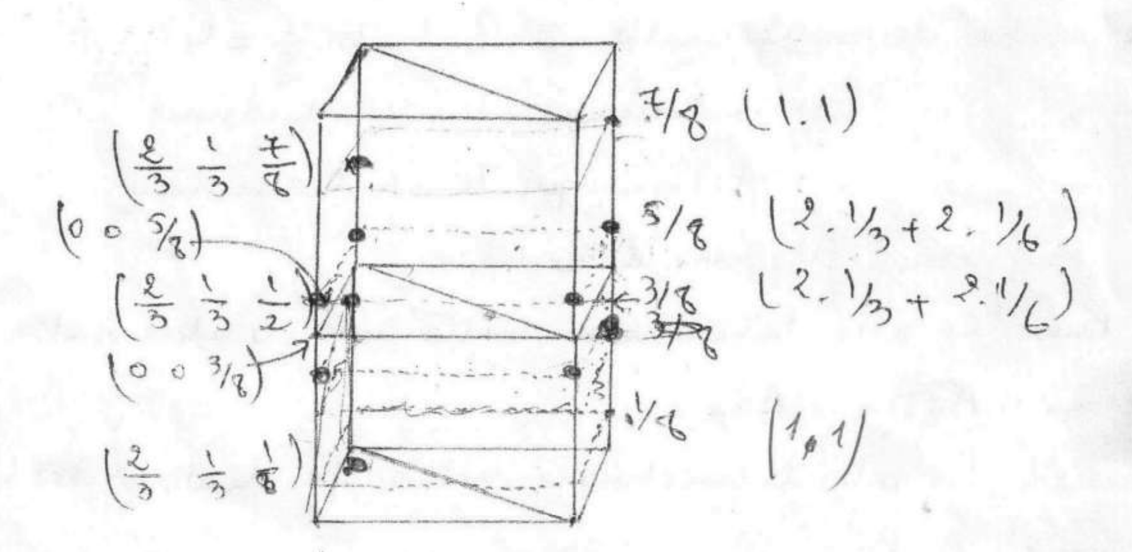
Si 33% .. 4 .. A et $\left(\frac{14}{3} \cdot 4\right) = \frac{4}{3} B \longrightarrow A_4 B_{\frac{4}{3}} = A_{12} B_4$

Si 25% .. .. A et $\left(\frac{1}{4} \cdot 4\right) = B \longrightarrow A_4 B$

Exercice 4 :







Le nombre de sites du pseudo-maille :

$$(1.1) + (1.1) + \left(2 \cdot \frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{1}{6}\right) + \left(2 \cdot \frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{1}{6}\right) = 4$$

$\Rightarrow$ 4 sites [4] par pseudo-maille

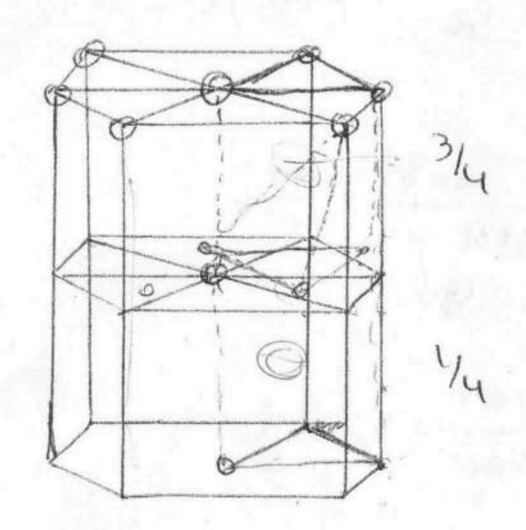
Le bilan des sites [4] par grande maille

. 1/8 : (3 + 1) = 3 . 5/8 : $\left(1 + 6 \cdot \frac{1}{3}\right) = 3$ } 12 sites [4] par

3/ . . . . 7/ . . .

ce qui correspond à 4 positions : $\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{8}\right)$; $\left(0\ 0\ \frac{3}{8}\right)$, $\left(0\ 0\ \frac{5}{8}\right)$

$$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{7}{8}\right)$$



Il y a 2 sites [6] par pseudomaille : 1 site à $1/4$ et 1 site à $3/4$ de coord : $(1/3\ \ 2/3\ \ 1/4)$ et $(1/3\ \ 2/3\ \ 3/4)$ resp

Dans la grande maille il y a :

$1/4 : 3.1 = 3$
$3/4 : 3.1 = 3$ } 6 sites [6]

Exercice ①:

a -

$r_{Ag^+} = 1,26 \, \mathring{A}$ $r_{Cs^+} = 1,69 \, \mathring{A}$

$r_{Na^+} = 0,95 \, \mathring{A}$ $r_{Br^-} = 1,95 \, \mathring{A}$

Coordinence: 4-4 | 6/6 | 8-8 → $\frac{r^+}{r^-}$

0,225 (ZnS) — 0,414 (NaCl) — 0,732 (CsCl) — 1

type de structure

$\frac{r_{Ag^+}}{r_{Br^-}} = 0,646$; $\frac{r_{Na^+}}{r_{Br^-}} = 0,487$

$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Br^-}} = 0,866$

AgBr : structure type NaCl

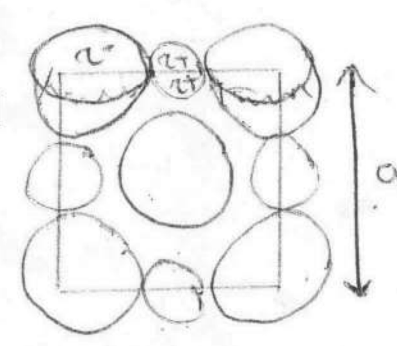
NaBr : " " NaCl

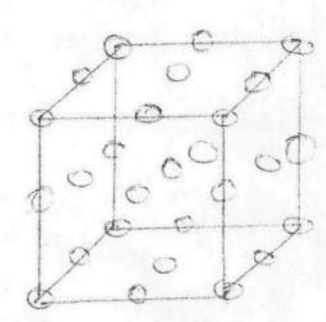
CsBr : " " CsCl

b -

$C = \frac{Z . V_{motif}}{V_{maille}}$

Calculons a AgBr et NaBr (type NaCl)





coupe d'une face

$a = 2r_c + 2r_a$

pour AgBr : $C = \frac{Z . V_{motif}}{V_{maille}}$

Z ? ! $4 Ag^+$ / maille
$4 Br^-$ / maille) $4 AgBr \Rightarrow Z = 4$

$\Rightarrow C = 0,596$

pour NaBr : – $4 Na^+$ et $4 Br^-$/maille $\Rightarrow Z = 4$

– $a = 5,80$ Å $\Rightarrow V_{maille} = 195,1$ Å

– $V_{motif} = 34,65$ Å

$$C = \frac{Z \times V_{motif}}{V_{maille}} = \frac{V_a}{V_M}$$

$\Rightarrow C = 0,710$ ⟸ Z = 4

* Calcul de a pour la structure de type CsCl :

$d_m = a\sqrt{2}$

Cl⁻ ; Cs⁺ ; a ; d_m ; d

$$a\sqrt{3} = 2r_c^+ + 2r_a^-$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{3}}(2r_c^+ + 2r_a^-)$$

pour CsBr : – un Cs^+ et un Br^-/maille $\Rightarrow Z = 1$

– $a = 4,203$ Å.

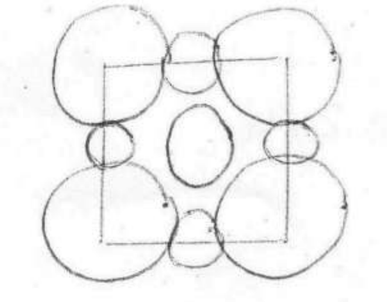
$V_{maille} = a^3$

Exercice ② :

a – Pb^{2+} S^{2-}

b – Pb^{2+} (centre maille ⇒ entouré par 6 S^{2-} au centre des faces) ⇒ coordinence de Pb^{2+} = 6

S^{2-} (centre face ⇒ entouré par Pb^{2+} ...



- $a = 2r^+ + 2r^-$
- $4r^- < a\sqrt{2} \Rightarrow 4r^- < 2\sqrt{2}(r^+ + r^-)$

$$\Rightarrow \frac{r^+}{r^-} > \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Lorsque le cation devient suffisament gros par rapport à l'anion une coordinence 8 - 8 devient préférable. La borne supérieur du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ pour NaCl est donc en fait la borne inférieur de stabilité de la structure CsCl.

Or dans CsCl : $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ (tangence selon la grande diagonale)

$$* \; 2r^- < a$$

$$\Rightarrow \frac{r^+}{r^-} > \sqrt{3} - 1 = 0,732 \text{ pour la structure CsCl}$$

donc le domaine de stabilité de NaCl est :

$$0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

Pour la galène, on calcule $\frac{r_{Pb^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = 0,641$ qui est bien dans cet intervalle. La structure NaCl est adoptée pour PbS.

d-

$$\rho = \frac{Z.M}{N.V} = \frac{4(M_{Pb^{2+}} + M_{S^{2-}})}{N[2(r_{Pb^{2+}} + r_{S^{2-}})]^3} = 7,22 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3 = \rho_{théori}$$

$$\rho_{exp} : 7,58 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$$

L'écart par rapport à la valeur expérimentale est d'environ 5%

$$\left(\frac{\rho_{exp} - \rho_{th}}{\rho_{exp}} \cdot 100 \right)$$ ce qui est significatif

On en déduit que le modèle d'une tangence de sphères dures n'est pas parfaitement bien vérifié. Ceci peut s'expliquer par le fait que la liaison entre le souffre et le plomb possède un

e-

On calcule $\frac{r_{Zn^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = 0,402$

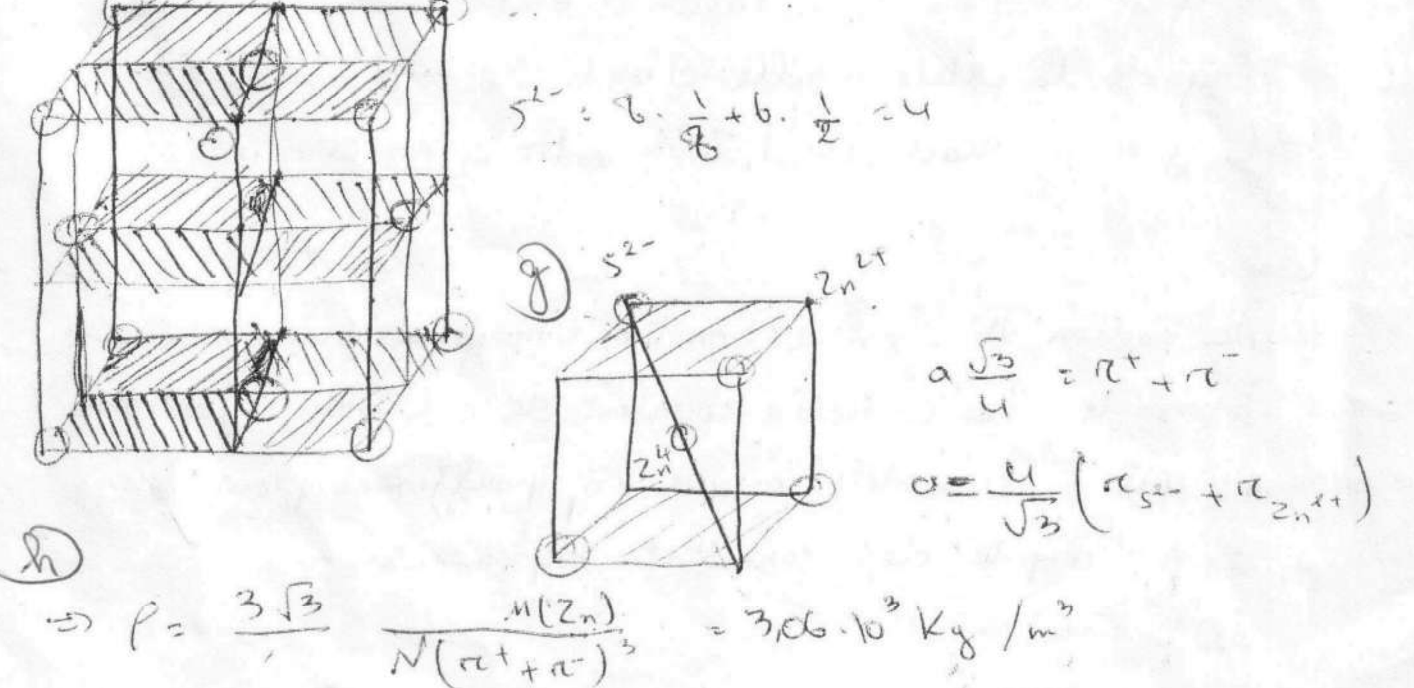
Ce rapport est < à la borne 0,414 ⇒ Le cation Zn^{2+} est donc trop petit pour qu'il puisse être entouré par 6 anions.
La blende adopte donc une coordinence inférieure à 6-6.
La coordinence pour la blende est 4-4.

f- S^{2-} CFC

L'environnement régulier permettant

. Une coordinence de 4 est le tétraèdre régulier donc les cations Zn^{2+} sont situés dans des sites tétraédriques

. Les ions S^{2-} forment un CFC ⇒ 4 S^{2-}/maille
or il y a 8 sites tétra dans un CFC et pour respecter la stoechiométrie de l'électroneutralité, il doit y avoir 4 Zn^{2+}/maille
[Zn^{2+} occupent un site [4] sur 2]



$S^{2-} : 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

g)

$a\frac{\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$

$a = \frac{4}{\sqrt{3}}\left(r_{S^{2-}} + r_{Zn^{2+}}\right)$

h)

$\Rightarrow \rho = 3\sqrt{3} \frac{M(Zn)}{N(r^+ + r^-)^3} = 3,06 \cdot 10^3$ Kg/m³

Exercice ② :

$(ThO_2) \rightarrow$ fluorine (CaF_2)

a - $\rho = \dfrac{Z \cdot M_{ThO_2}}{N \cdot a^3}$

F O^{2-}

Th^{4+}

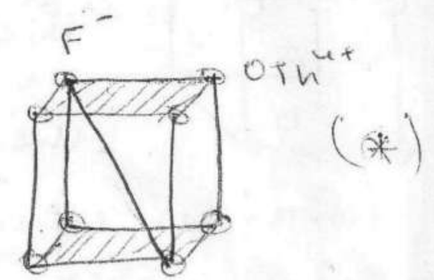
Z ? : $F^- : 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 8$/maille

Ca^{2+} : 4/maille

$\Rightarrow Ca_4F_8$ ou $4\,CaF_2 \Rightarrow Z = 4$

fluorine : F^- : CFC sites oct.

Ca^{2+} : 4 sites tét



$\Rightarrow a = \sqrt[3]{\dfrac{4(M_{Th} + 2M_O)}{N \cdot \rho}} = 5,62\ \mathring{A} = a$ exp

a th ?

b -

Il y a tangence entre cation et anion selon la grande diag de la petite maille d'arete $\frac{a}{2}$ d'après (*)

Il y a un écart de 1,8% entre a exp et a th

c -

Le cation Th^{4+} est cation très chargé $\Rightarrow$ très polarisant. Par suite le caractère covalent de cet oxyde est très marqué : le modèle ionique est insuffisant pour bien rendre compte des résultats expérimentaux.

Exercice 2

a -

○ Na^+

O^{2-} : $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4\ O^{2-}$/maille

Na^+ : $8\ Na^+$/maille

$\Rightarrow Na_8O_4$ ou $4\ Na_2O_1 \Rightarrow Z = 4$

b -

- Na^+ se trouve dans les sites [4] donc coordinence de $Na^+ = 4$
- O^{2-} a une coordinence = 8

c - $\rho = \frac{4 M_{Na_2O}}{N a^3} \Rightarrow a = 5{,}561\ Å$

$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{Na^+} + r_{O^{2-}} \Rightarrow r_{Na^+} = 1{,}05\ Å$

Exercice 3.

a -

$\frac{r_{A^{x+}}}{r_{B^{y-}}} = \frac{1{,}35}{1{,}81} = 0{,}746 \Rightarrow$ la structure peut être type CsCl ou bien type fluorine $\left(0{,}732 < \frac{r^+}{r^-} < 1\right)$

b -

Cs^+

CsCl

c -

CsCl	fluorine
$a\sqrt{3} = 2(r_{A^{x+}} + r_{B^{y-}})$	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = (r_{A^{x+}} + r_{B^{y-}})$
$a = 3{,}649\ Å$	$a = 7{,}298\ Å$

CsCl

$$Z = \frac{2,952 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} (3,649 \cdot 10^{-8})^3}{172,793}$$

$= 1,476$

fluorine

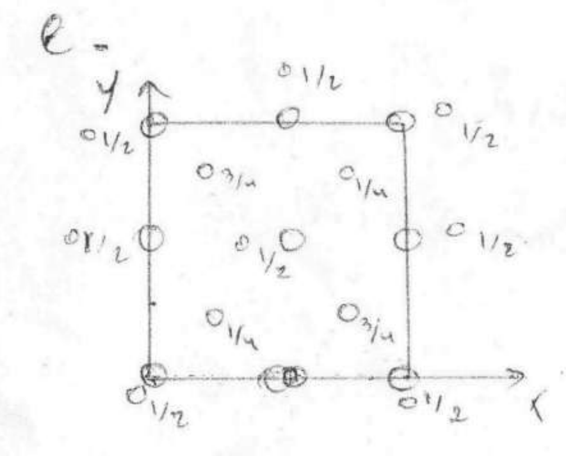
$$Z = \frac{2,952 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (7,296 \cdot 10^{-8})^3}{172,793}$$

$Z = 4$

N

$Z = 1,476$ est rejeté car si CsCl, Z doit être $= 1$
donc la structure réelle est la fluorine

e -

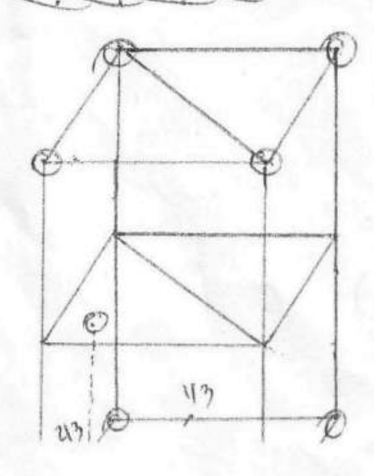


δ -

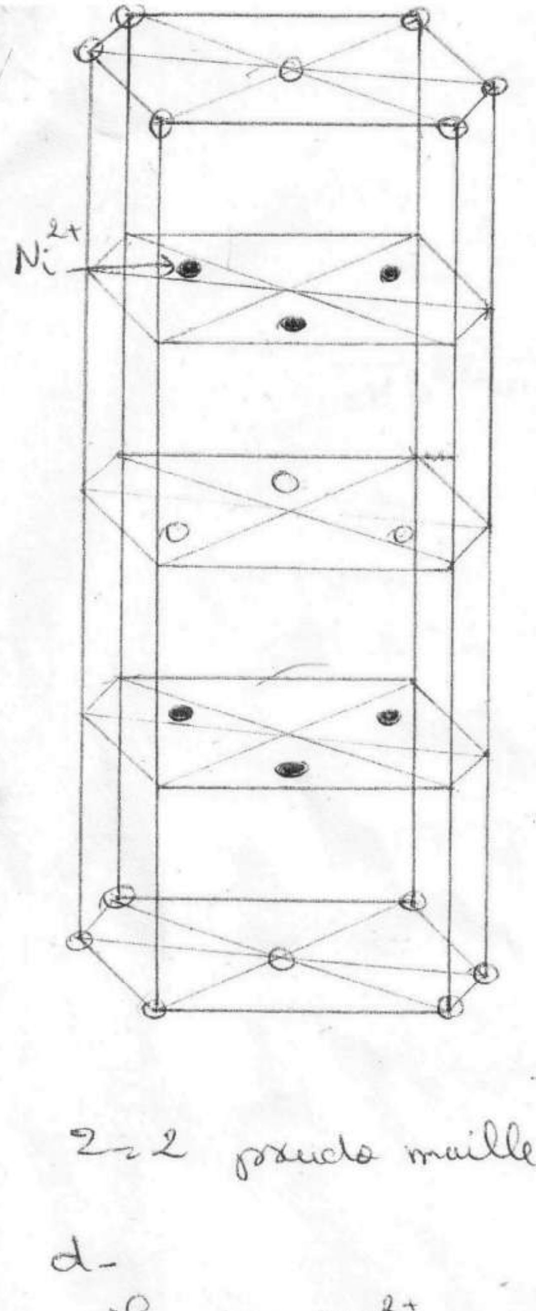
$A^{x+} B^{y-}$, AB_2 structure type fluorine

La structure est type fluorine donc il sera de formule AB_2. Le nombre d'anions est le double des cations donc l'électroneutralité.

Exercice 4 :



(



b - Coord. réduites

- As^{2-} (000) $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2})$
- Ni^{2+} $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4})$

c - Si on raisonne sur la grande maille

ions As^{2-} : $12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 6$

Ni^{2+} : 6

⇒ 6 NiAs : il y a 6 unités formulaires NiAS par maille

- Si on raisonne sur la pseudo maille

$4 \cdot \frac{1}{6} + 4 \cdot \frac{1}{12} + 1 = 2$

$2 \cdot 12 = 2$

⇒ 2 groupe permet formulaires NiAs par pseudo maille

Z = 2

d -

- Les ions Ni^{2+} se trouvent dans les sites octa donc ces ions ont une coordinence égal à 6.
- ~~Les ions~~ As^{2-} ~~est~~ entouré par 6 Ni^{2+} donc la coordinence égal à 6. ⇒ c'est une structure 6-6

e -

$Z_{\text{maille exag}} = 3 \cdot Z_{\text{pseudo maille}}$

Origine sur As^{2-}

$As^{2-}(000)$ $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2})$ $Ni^{2+}(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4})$

translation $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{4})$

Ex 5 :

$n(Zn^{2+}) = 2 \cdot \frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{1}{6} + 1 = 2$

$n(S^{2-}) = 4 \cdot \frac{1}{4} + 4 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$

d- $\rho = \frac{2 \cdot (65{,}37 + 32{,}064)}{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 3{,}8\ 3{,}5^2 \cdot 6{,}277 \cdot 10^{-24} \sqrt{3}/2} = 4{,}05\ g/cm^3$

$\rho_{blende} = 4{,}11\ g\,cm^{-3}$

$\rho_{bl} > \rho_{w} \Rightarrow$ la blende est stable sous hautes pressions